

+++++  
研究ノート  
+++++

## 無機熔融塩と有機合成化学

吉川 彰 一\*

石炭は有機物であるが、工業的には無機物である石炭灰の方が重要な意味をもつことが多い。

石炭の研究者は有機化学だけではなく、物理化学や無機化学の常識もなければ成り立たないと言われる。しかし現在のように科学が極度に分極化した時代には、無機化学と有機化学とは研究の方法も、着想も全然異なっており、その先端の部分は全く別の化学と言ってよい程の違いがあり、両方を兼ねた研究者となることは至難の業である。私の悩みもここにある。

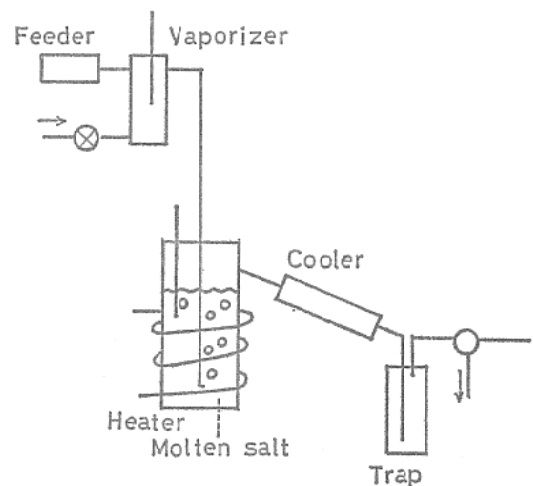
しかし、水と油のようになじまない有機化学と無機化学の両方をつきまぜ、両方の長を兼ね備えたような研究の対象はないものだろうか。有機金属化学や錯体化学と言った境界領域の化学もその1つである。表題に掲げた私の目下の研究課題は、これとは全然違っているが、やはり境界領域の問題で、食塩 ( $\text{NaCl}$ ) や塩化亜鉛 ( $\text{ZnCl}_2$ ) などごくありふれた無機化合物をアルコールやベンゼンなどの有機溶媒のかわりに使って有機物の反応をやろう、と言うものである。Normal な考え方からすれば“有機物を溶かしてこそ有機反応の溶媒であるが、有機化合物を溶かさない、それこそ有機物とは水と油の関係にある無機塩を、有機物の溶媒に使うなど狂気の沙汰か、第一、無機化合物は固体ではないか”と言われると思うけれども、温度を上げて無機塩を溶かしてやると、粘度や表面張力などいろいろの物性値が有機溶剤とあまり変わらないものも多いし、融点にしても、 $\text{ZnCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  とをまぜ合せた混合塩は、 $200^\circ\text{C}$  あたりの温度で溶ける共融混合物となるので、そのような心配もご無用のようである。

発想は常識の逆ではあったが、有機溶媒を用

いる反応では有機物は溶かすが、無機の試薬、たとえば塩素 ( $\text{Cl}_2$ ) やシアン化カリ ( $\text{KCN}$ ) を溶かさないので、無機熔融塩ではこれとは逆に、有機試薬は溶かさなくても無機試薬を溶かすという点から考えると、どちらが有利かは簡単には決められない。これはむきむきである、と言ったような結論に落ちついた。さらに一歩進んで、熔融塩を使うと、不利な点ばかりではなく逆に有利な点もあるだろうと考えているうちに、案外有利な反応媒体だと言うことに気がついた。

第一に燃えないこと、火災予防上すぐれた溶剤で安心して取扱える。 $500^\circ\text{C}$  位の高温でも安定で、有機溶媒のように熱分解することもない。これ位の温度で反応させると、反応速度が早くなり、短時間で反応が完結する。また反応熱の除去には極めて有効で、高温での発熱反応に利用すると、反応温度の制御が容易である。特殊な触媒作用をもった、しかも液体触媒であって、触媒毒や、析出した炭素によって触媒表面が汚染されることもない。その他にもいろいろの特長があるのではないかと。

そこで図のような装置を使って、ために



Bubler reactor

\* 吉川彰一 (Shōichi KIKKAWA), 大阪大学工学部教授, 工学博士, 応用化学

ZnCl<sub>2</sub>:KCl:NaCl=3:1:1の組成の混合熔融塩中に塩素とエチルベンゼンとを通してやると、極めて短時間(1~2秒)の反応で、収量よくスチレン(⊙-CH=CH<sub>2</sub>)、核塩素化スチレン(Cl⊙-CH=CH<sub>2</sub>)、とβ-クロルエチルベンゼン(⊙-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl)の3者が選択的に得られたのである。反応生成物のうち、前の2者を重合させると不燃性のポリスチレンが得られ、重合しないで残った⊙-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Clは加水分解によって香料原料である⊙-CH<sub>2</sub>・CH<sub>2</sub>OHとなるのである。

またブチレン(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>・CH<sub>3</sub>)を同様に塩素化してやると合成ゴムの原料となるブタジエンが好収量で得られるが、その他にも面白い研究対象がころがっており、なかなか興味尽きない。

そうこうしているうちに、熔融塩を使った化学工業プロセスの重要な開発研究についてのニュースが外国から次々と耳に入るようになってきた。

その1つはLummus社のTranscat法と呼ばれるもので、エタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)と塩素(Cl<sub>2</sub>)と空気とを塩化銅-塩化カリ(CuCl-KCl)の混合熔融塩中で400~500°Cで反応させてやると、一気に塩化ビニルモノマーが製造でき、製造原価が大巾に下るといふもので、近く商業プラントとして発足するだろうと言われている。

今1つは、石炭、オイルシェールなどを原料とし、熔融炭酸ソーダ(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)中で高温の水蒸気と反応させると1000°C、80気圧程度の反応条件下でH<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>を主成分とする合成ガスができ、これからクリーンエネルギーの代表選手と言われるSNG(代替または合成

天然ガス)が安価に製造できるというMolten Salt法がKellogg社から発表され、米国のエネルギー政策を担う有望な石炭のガス化プロセスの1つとして注目されているというものである。

これらの米国での動きに刺戟されたのか、熔融塩を用いる有機反応のテーマは、わが国でも最近では各方面で次第に研究されるようになってきたが、熔融塩化亜鉛を利用して石炭を水素化分解してガソリンを製造する方法や、石油重質油の塩化亜鉛によるガス化脱硫法も期待されているし、電極用のニードルコークスの製造に果す熔融塩の触媒作用についても活発な研究が行われている。染料関係の合成反応にも熔融塩見直しの動きがあると聞いている。

このような研究対象がわが国で今日まで放置されてきたことが、むしろ不思議なくらいであるが、ともあれ、発想の科学における“反転の原理”から出発した単純な思考、有機工業化学と無機工業化学とをミキサーにかけたような荒けずりな着想から出発した、“無機化合物を反応媒体に用いた有機合成化学の研究”がこのように形をなしてきたことは、この研究が熔融塩の触媒作用や高温有機反応に対する基礎的知見に新しい分野を開き、かつまた新しい合成プロセスや新しい触媒の開発につながるだろう、という当初の淡い期待をふくらませるものである。

あまり人のやりたがらない、いわゆる“流行の仕事”ではないだけに、腰を落ちつけて、ゆっくり急がず、1からぼつぼつやってゆくつもりである。